

РАСЧЕТ СВОЙСТВ ХУ-ЗАМЕЩЕННЫХ МЕТИЛАМИНА ПО АДДИТИВНОЙ СХЕМЕ В ПАРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Бойкова А.А.

Тверской государственный университет
170002, г.Тверь, Садовый пер., д. 35, корп.3
smolyakov@inbox.ru

По аддитивной схеме проведен расчет энтальпий образования ХУ-замещенных метиламина $Y_n X_l H_{2-l-n} N-CH_{3-k-m} X_k Y_m$, где X,Y = CH₃, C₂H₅ – одновалентные заместители, а k, m, l, n - число соответствующих заместителей у атома углерода и азота соответственно. В парном приближении не далее чем через один атом по цепи молекулы (без учета поворотной изомерии) схема запишется в виде

$$P_{Y_n X_l H_{2-l-n} N-CH_{3-k-m} X_k Y_m} = a_0 p_0 + k p_1 + l p_2 + k^2 p_3 + l^2 p_4, \quad (1)$$

Здесь $p_0, p_1, p_2, \dots, p_4$ – эмпирические параметры, а a_0, k, l, κ^2, l^2 , – коэффициенты схемы, а числа взаимодействий имеют вид:

$$\begin{aligned} \xi_{CH_0} &= 3-k-m, \quad \xi_{NH_0} = 2-l-n, \quad \xi_{CX_0} = k, \quad \xi_{NX_0} = l, \quad \xi_{CX_0} = k, \quad \xi_{NX_0} = n, \\ \eta_{nn_i}^c &= \frac{1}{2}(3-k-m) \cdot (2-k-m), \quad \eta_{nn_i}^N = \frac{1}{2}(2-l-n) \cdot (1-l-n), \\ \eta_{nx_i}^c &= (3-k-m) \cdot k, \quad \eta_{nx_i}^N = (2-l-n) \cdot l, \quad \eta_{ni_i}^c = (3-k-m) \cdot m, \\ \eta_{ni_i}^N &= (2-l-n) \cdot n, \quad \eta_{xi_i}^c = \frac{1}{2}k \cdot (k-1), \quad \eta_{xi_i}^N = \frac{1}{2}l \cdot (l-1) \\ &, \quad \eta_{xi_i}^c = k \cdot m, \quad \eta_{xi_i}^N = l \cdot n, \quad \eta_{ni_i}^c = \frac{1}{2}m \cdot (m-1), \quad \eta_{ni_i}^N = \frac{1}{2}n \cdot (n-1). \end{aligned} \quad (2)$$

По схеме (1) проведен расчет $\Delta_f H_{298,16 \text{ К, газ}}^0$ 30 ХУ-замещенных метиламина (X,Y = CH₃, C₂H₅), некоторые из которых приведены в таблице.

Таблица. Расчет $\Delta_f H_{298,16 \text{ К, газ}}^0$ некоторых метилэтилзамещенных метиламина

ХУ-зам. метиламина	$\Delta_f H_{298,16 \text{ К, газ}}^0$		ХУ-зам. метиламина	$\Delta_f H_{298,16 \text{ К, газ}}^0$	
	Опыт	Расч.	Опыт	Расч.	
CH ₃ -NHX	25,4	25,40	CH ₂ X-NX ₂	–	24,34
CH ₂ Y-NH ₂	–	24,27	CHXY-NHX	–	27,73
CH ₂ X-NHY	–	26,60	CH ₂ Y-NXY	–	25,40

Необходимые параметры найдены методом наименьших квадратов следующими (в кДж/моль): $p_0=24,27$, $k = 2,792$, $l = 3,39$, $k^2=0,462$, $l^2 = -2,26$.

СХЕМА ОЦЕНКИ СВОЙСТВ АЛКАНОВ С ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ИНДЕСОМ, УЧИТЫВАЮЩИМ ПЕРВОЕ ОКРУЖЕНИЕ ПО С-С СВЯЗЯМ

Шрайнер А.А.

Тверской государственный университет
170002, г.Тверь, Садовый пер., д. 35, корп.3
smolyakov@inbox.ru

Для изучения корреляционных зависимостей «структура – свойство алкана» в работе использована аддитивная схема Бенсона

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_i^4 k_i p_i \quad (1)$$

где в (1) p_i – парциальные вклады фрагментов $-C_i-$, охватывающих атомы С и их ближайшее окружение, а k_i ($i = 1, 2, 3, 4$) – число таких фрагментов. Схема (1) содержит 4 параметра. Введем топологический индекс, учитывающий первое окружение по С-С-связям алканов:

$$p_3 = \chi_{C...C}^{-CC-} = \sum_{i,j=2; j \leq i}^4 [(i-1)(j-1)]^{\frac{1}{2}} n_{ij} \quad (2)$$

С учетом (1) и (2) расчетная схема для алканов запишется в виде

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_i^4 k_i p_i + \sum_{i,j=2; j \leq i}^4 [(i-1)(j-1)]^{\frac{1}{2}} p_{ij} \quad (3)$$

где p_i – вклады (в свойство Р алкана) фрагментов $-C_i-$, p_{ij} – суммарный вклад (в неявном виде) фрагментов C_2-C_2 , C_2-C_3 , C_2-C_4 , C_3-C_3 , C_3-C_4 , C_4-C_4 , охватывающих ближайшее окружение связи C_i-C_j , а k_i ($i = 1, 2, 3, 4$) и ТИ $\chi_{C...C}^{-CC-}$ – суммарное число таких фрагментов. Схема (3) содержит 5 исходных постоянных. Так, например, для расчета $\Delta_f H_{298,16, \text{газ}}^0$ алканов численные значения параметров схемы (3) найдены мнк следующими, (в кДж/моль): $p_1 = -47,304$, $p_2 = -13,275$, $p_3 = 8,655$, $p_4 = 28,794$, $p_{ij} = -7,734$. Результаты тестирования $\Delta_f H_{298,16, \text{газ}}^0$ нонанов и отклонения (опыт – расчет) по (3), представлены в таблице.